

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-073226

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

D01F 8/06

D01F 8/16

D01F 9/14

(21)Application number : 11-244123

(71)Applicant : GUN EI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1999

(72)Inventor : KIMURA MASARU
KAKEGAWA YOSHITAKA
KURIMOTO YOSHIAKI
OTANI ASAO
KASAHARA NAOTO

(54) CONJUGATE FIBER, PHENOLIC ULTRAFINE CARBON FIBER AND PRODUCTION OF THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a conjugate fiber suitable as a precursor of an ultrafine carbon fiber, a phenolic ultrafine carbon fiber excellent in heat and chemical resistances, or the like, and having a great specific surface area and to provide both a method for producing the conjugate fiber excellent in spinnability, productivity and operating efficiency and a method for producing the phenolic ultrafine carbon fiber.

SOLUTION: This conjugate fiber which is an island-in-sea type conjugate fiber is produced by kneading a phenol resin with a polyethylene and melt spinning the resultant kneaded mixture and comprises a sea component that is the polyethylene and an island component which is the phenol resin. The phenolic ultrafine carbon fiber is obtained by carbonizing the conjugate fiber. The method for producing the conjugate fiber comprises kneading the phenol resin with the polyethylene and then extruding the kneaded mixture through a spinneret. Furthermore, the method for producing the phenolic ultrafine carbon fiber comprises carbonizing the conjugate fiber prepared by the method for producing the conjugate fiber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-73226

(P 2 0 0 1 - 7 3 2 2 6 A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
D01F 8/06		D01F 8/06	4L037
8/16		8/16	4L041
9/14		9/14	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-244123

(22) 出願日 平成11年8月30日 (1999.8.30)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年4月9日
日本学術振興会開催の「炭素材料第117委員会第249回本
委員会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000165000

群栄化学工業株式会社

群馬県高崎市宿大類町700番地

(72) 発明者 木村 勝

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内

(72) 発明者 掛川 吉高

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外 7 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合繊維、フェノール系極細炭素繊維およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 極細炭素繊維の前駆体として好適な複合繊維、耐熱性、耐薬品性に優れ、比表面積が大きいフェノール系極細炭素繊維、紡糸性、生産性、作業性に優れた複合繊維の製造方法およびフェノール系極細炭素繊維の製造方法を提供する。

【解決手段】 フェノール樹脂とポリエチレンを混練、溶融紡糸してなり、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維である複合繊維、これを炭素化してなるフェノール系極細炭素繊維、フェノール樹脂とポリエチレンを混練した後、紡糸口金から押出する複合繊維の製造方法、および、該複合繊維の製造方法で得られた複合繊維を炭素化するフェノール系極細炭素繊維の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール樹脂とポリエチレンを混練、溶融紡糸してなり、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維であることを特徴とする複合繊維。

【請求項2】 島成分のフェノール樹脂が、硬化処理されていることを特徴とする請求項1記載の複合繊維。

【請求項3】 請求項2記載の複合繊維を炭素化してなることを特徴とするフェノール系極細炭素繊維。

【請求項4】 フェノール樹脂とポリエチレンを混練した後、紡糸口金から押出して、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維を溶融紡糸することを特徴とする複合繊維の製造方法。

【請求項5】 さらに、島成分のフェノール樹脂を硬化させることを特徴とする請求項4記載の複合繊維の製造方法。

【請求項6】 請求項5記載の複合繊維の製造方法で得られた複合繊維を炭素化することを特徴とするフェノール系極細炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フェノール系極細炭素繊維の前駆体に好適な複合繊維、耐熱性、耐薬品性に優れ、比表面積が大きいフェノール系極細炭素繊維、およびこれらを生産性よく製造する製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フェノール系繊維を炭素化して得られるフェノール系炭素繊維は、耐熱性、耐薬品性、導電性に優れており、断熱材、シール材、電極材などの幅広い分野で利用されている。中でも、繊維径の小さいフェノール系極細炭素繊維は、比表面積や吸着速度が大きいことから、高性能の吸着材や、触媒担体への応用も期待されている。また、繊維径が小さいことから、高密度の炭素繊維織布、不織布などへの利用も期待される。

【0003】フェノール系極細炭素繊維を製造するためには、極細のフェノール系繊維を作る必要がある。従来の溶融紡糸の技術を用いて極細のフェノール系繊維を作る方法としては、紡糸口金の樹脂の吐出口を小径にし、紡糸速度を上げてフェノール繊維を溶融紡糸する方法、フェノール樹脂と他の樹脂とを特殊な口金から押出して海島型複合繊維を溶融紡糸し、その海成分の樹脂のみを機械的に除去、または溶剤等を用いて除去し、島成分のフェノール樹脂のみを取り出す方法などが挙げられる。そしてこれらの前駆体繊維を炭素化することにより極細の炭素繊維が製造される。

【0004】しかしながら、フェノール系繊維の原料となるフェノール樹脂は、完全非晶性であり、重合度が低い

ため、強度、伸度が不十分であり、極めて脆いという欠点を有していた。そのため、小径の紡糸口金を用い、紡糸速度を上げる方法では、極端に生産性が落ちてしまうという問題があった。また、吐出されたフェノール樹脂が紡糸口金に非常に近い位置で冷却固化されてしまうため、紡糸時の延伸効果がほとんど期待できず、その繊維径は12 μ m程度が限界であった。また、フェノール樹脂が脆いため、紡糸後に延伸処理ができず、延伸によるフェノール系繊維の細繊維化は事実上不可能であった。また、特殊な口金を使用する場合には、口金の形状が極めて複雑になるため、生産性が格段に落ち、また、繊維径10 μ m以下のフェノール繊維を得ることは不可能であった。さらに、海成分を溶剤等で除去する方法の場合、多量の溶剤を必要とするため、作業環境を著しく悪化させるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明の目的は、フェノール系極細炭素繊維の前駆体として好適に用いることができる複合繊維、耐熱性、耐薬品性に優れ、比表面積が大きいフェノール系極細炭素繊維、紡糸性、生産性、作業性に優れた複合繊維の製造方法およびフェノール系極細炭素繊維の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の複合繊維は、フェノール樹脂とポリエチレンを混練、溶融紡糸してなり、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維であることを特徴とする。また、島成分のフェノール樹脂は、硬化処理されていることが望ましい。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維は、前記複合繊維を炭素化してなることを特徴とする。

【0007】また、本発明の複合繊維の製造方法は、フェノール樹脂とポリエチレンを混練した後、紡糸口金から押出して、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維を溶融紡糸することを特徴とする。また、本発明の複合繊維の製造方法においては、さらに、島成分のフェノール樹脂を硬化させることが望ましい。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維の製造方法は、前記複合繊維の製造方法で得られた複合繊維を炭素化することを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係るフェノール樹脂とは、フェノール類とアルデヒド類とを反応触媒の存在下に縮合重合反応させて得られるものである。フェノール類としては、例えば、フェノール、 α -クレゾール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、ビスフェノール-A、2,3-キシレノール、3,5-キシレノール、 p -ターシャリブチルフェノール、レゾルシノール等が挙げられる。アルデヒド類とし

では 例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等が挙げられる。

【0009】アルデヒド類とフェノール類のモル比は、特に限定はされないが、好ましくは0.6:1~0.86:1である。反応触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸、クエン酸、酒石酸等のオキシカルボン酸、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物等が挙げられる。

【0010】本発明に係るフェノール樹脂は、線状分子のものに限定されず、一部枝状分子のものでもよい。また、その組成は、単一のフェノール樹脂からなるものでも、2成分以上を任意の割合で混合したものでもよい。フェノール樹脂の分子量も、特に限定はされないが、熔融紡糸に適切な温度範囲で可融であり、熔融紡糸に適切な粘度範囲を有するためには、その分子量は500~50,000の範囲にあることが好ましい。

【0011】本発明に係るポリエチレンとしては、高圧法低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのエチレンの単独重合体またはエチレンと α -オレフィンとの共重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体などのエチレンと他のビニル系単量体との共重合体等が挙げられる。

【0012】エチレンと共重合される α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。他のビニル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル等の(メタ)アクリル酸およびそのアルキルエステルなどが挙げられる。

【0013】本発明のフェノール系複合繊維には、必要に応じて各種添加剤が添加されていてもよい。添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料などが挙げられる。

【0014】次に、本発明の複合繊維およびフェノール系極細炭素繊維の製造方法について説明する。まず、あらかじめフェノール樹脂とポリエチレンを混合し、混練する。この混合樹脂を熔融状態で紡糸口金から押し出し、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である、海島型の複合繊維を熔融紡糸する。さらに、島成分のフェノール樹脂を硬化処理し、硬化処理された複合繊維を得る。ついで、この硬化処理された複合繊維を、不活性雰囲気下で炭素化し、フェノール系極細炭素繊維を得る。

【0015】フェノール樹脂とポリエチレンの混合比率は、特に限定はされないが、好ましくはフェノール樹脂が10~60重量%、ポリエチレンが90~40重量%であり、より好ましくはフェノール樹脂が30~50重量%、ポリエチレンが70~50重量%である。フェノ

ール樹脂が10重量%未満では、十分なフェノール系極細炭素繊維得られなくなるおそれがあり、フェノール樹脂が60重量%を超えると、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維が得にくくなるおそれがある。

【0016】フェノール樹脂とポリエチレンの混練の温度は、特に限定はされないが、好ましくは90~200℃の範囲であり、より好ましくは120~160℃の範囲である。フェノール樹脂とポリエチレンの混練の時間は、樹脂の量やフェノール樹脂とポリエチレンの混合比率、島成分であるフェノール樹脂の目的とする繊維径によって適宜選択され、特に限定はされない。例えば、フェノール樹脂とポリエチレンを50:50(重量比)で混練する場合、混練時間は、混合樹脂100g当たり40~60分である。混練装置としては、公知のものを用いることができ、例えば、押出機混練機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、高速二軸連続ミキサなどが挙げられる。

【0017】熔融紡糸時の温度は、特に限定はされないが、好ましくは120~200℃の範囲であり、より好ましくは140~170℃の範囲である。紡糸口金の孔径は、目的とする複合繊維の繊維径によって適宜選択され、特に限定はされないが、好ましくは0.1~1.0mm、より好ましくは0.2~0.5mmである。熔融方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、押出機方式、メルター方式などが挙げられる。加熱方法も、電熱方式、蒸気加熱方式、熱媒加熱方式のいずれの方法も可能である。紡糸速度は、特に限定はされないが、好ましくは50~3,000m/分、より好ましくは200~1,500m/分である。熔融紡糸は、フェノール樹脂とポリエチレンを熔融混練し、これを熔融状態のまま直接紡糸してもよく、フェノール樹脂とポリエチレンを混練し、一旦ペレット化した後、ペレットを熔融紡糸してもよい。

【0018】フェノール樹脂の硬化処理は、公知の方法で行われ、例えば、架橋触媒の存在下、アルデヒド類でフェノール樹脂を硬化させる方法などが挙げられる。架橋触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸等の酸性触媒、アンモニア、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム等の塩基性触媒が挙げられる。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等が挙げられる。

【0019】硬化処理時における反応条件は、架橋触媒およびアルデヒド類の種類、使用量、反応方法等により適宜選択され、例えば、架橋触媒として塩酸、アルデヒド類としてホルムアルデヒドを用いる場合、塩酸5~20重量%、ホルムアルデヒド5~20重量%の水溶液を用い、60~110℃で、3~30時間処理する。

【0020】複合繊維の炭素化は、公知の方法で行われる。炭素化で使用される不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。炭素化の温度は、好ましくは600～1200℃の範囲、より好ましくは800～1000℃の範囲である。

【0021】本発明の複合繊維は、海成分がポリエチレンであり、島成分が極細のフェノール樹脂である海島型複合繊維であるので、フェノール系極細炭素繊維の前駆体として好適に用いることができる。また、フェノール樹脂とポリエチレンを混練、熔融紡糸してなるものなので、複雑な設備や特殊な紡糸口金を使用することなく製造でき、生産性がよく、低コストである。また、フェノール樹脂が硬化処理されていれば、炭化したときに比表面積の大きい炭素繊維を得やすくなる。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維は、本発明の複合繊維を炭素化してなるものであるもので、耐熱性、耐薬品性に優れ、また、海成分のポリエチレンが熱分解によって除去されて極細となっているので、比表面積が大きい。

【0022】また、本発明の複合繊維の製造方法は、フェノール樹脂とポリエチレンを混練した後、熔融紡糸する方法であるので、複雑な設備や特殊な紡糸口金を使用することなく、紡糸性よく、生産性を落とさずに、フェノール系極細炭素繊維の前駆体に好適な複合繊維を低コストで得ることができる。フェノール樹脂とポリエチレンを混練し、熔融紡糸する方法によって、海島型の複合繊維が製造できる理由としては、以下のようなことが考えられる。フェノール樹脂とポリエチレンとは相溶性が悪く、これらを混練しても、フェノール樹脂がポリエチレンの中で分散することはない。したがって、この混合樹脂を紡糸した場合、ポリエチレン中のフェノール樹脂は、繊維軸と平行に連続的に延びた縦縞状の島成分となっていると考えられる。

【0023】さらに、島成分のフェノール樹脂を硬化させた場合、炭化したときに比表面積の大きい炭素繊維となりやすい、炭素繊維前駆体として好適な複合繊維を得ることができる。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維の製造方法は、前記複合繊維の製造方法で得られたフェノール系複合繊維を炭素化する方法であるので、海成分のポリエチレンのみが熱分解により消失して極細の炭素繊維となり、海成分を溶剤等で除去する必要がなくなり、作業環境が著しく改善され、極細炭素繊維が容易に得られる。

【0024】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を詳しく説明する。本実施例におけるフェノール系極細炭素繊維の物性の測定方法は以下の通りである。

(引張強度) JIS R-7601に準拠し、オリエンテック社製のテンシロンRTM25引張試験器を使用して測定した。

(引張弾性率) JIS R-7601に準拠し、オリエンテック社製のテンシロンRTM25引張試験器を使用して測定した。

(比表面積) 日本ベル社製のベルソープ28SAを使用して測定した。

【0025】【実施例1】フェノール1000g、37重量%ホルマリン733.2g、シュウ酸5gを攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に仕込み、40分間で100℃に昇温し、その後この温度を4時間保持した。200℃まで加熱して脱水濃縮した後、冷却することにより、フェノール樹脂を得た。次に、このフェノール樹脂の粉末と直径約3mmの高密度ポリエチレンのペレットを重量比で50:50となるように混合した。この混合樹脂100gを、混練押出試験機を用いて、150℃で50分間混練した。同様の混練を合計3回行った。

【0026】次に、得られた混合樹脂をノズル温度150℃で熔融紡糸し、海島型の未硬化複合繊維を得た。得られた未硬化複合繊維を塩酸-ホルムアルデヒド水溶液(塩酸18重量%、ホルムアルデヒド10重量%)中に96℃、24時間浸漬し、硬化繊維を得た。次に、この硬化繊維を、窒素気流中、600℃、10分の条件で炭素化し、海成分のポリエチレンを除去して、繊維径0.1～10μmのフェノール系極細炭素繊維を得た。得られたフェノール系極細炭素繊維について、引張強度、引張弾性率および比表面積を測定した。結果を表1に示す。

【0027】また、このフェノール系極細炭素繊維の電子顕微鏡写真を図1に示す。高密度ポリエチレン(海部分)が熱によって消失し、繊維軸方向に長く延びる多数の極細炭素繊維が形成されていることが確認された。

【0028】【比較例1】実施例1で合成したフェノール樹脂を、ノズル温度150℃で熔融紡糸し、フェノール繊維の原繊を得た。さらに得られた原繊を塩酸-ホルムアルデヒド水溶液(塩酸18重量%、ホルムアルデヒド10重量%)中に96℃、24時間浸漬し、硬化繊維を得た。次に、この硬化繊維を窒素気流中、900℃、30分の条件で炭素化し、フェノール系炭素繊維を得た。得られたフェノール系炭素繊維について、引張強度、引張弾性率および比表面積を測定した。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	繊維径 (μm)	引張強度 (kg/mm^2)	引張弾性率 (kg/mm^2)	比表面積 (m^2/g)
実施例 1	1	70	2500	960
比較例 1	15	60	2500	420

【0030】表1に示した結果のように、フェノール樹脂とポリエチレンから海島型複合繊維を紡糸した後、炭素化することによって海成分であるポリエチレンを除いたフェノール系極細炭素繊維は、通常の方法で紡糸し、炭素化したフェノール系炭素繊維と同等以上の機械強度を持ち、かつこれまで不可能であった繊維径 $10\mu\text{m}$ 以下のフェノール系極細炭素繊維となる。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の複合繊維は、フェノール樹脂とポリエチレンを混練、熔融紡糸してなり、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維であるので、フェノール系極細炭素繊維の前駆体として好適に用いることができる。また、フェノール樹脂が硬化処理されていれば、炭化したときに比表面積の大きい炭素繊維を得やすくなる。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維は、前記複合繊維を炭素化してなるものであるもので、耐熱性、耐薬品

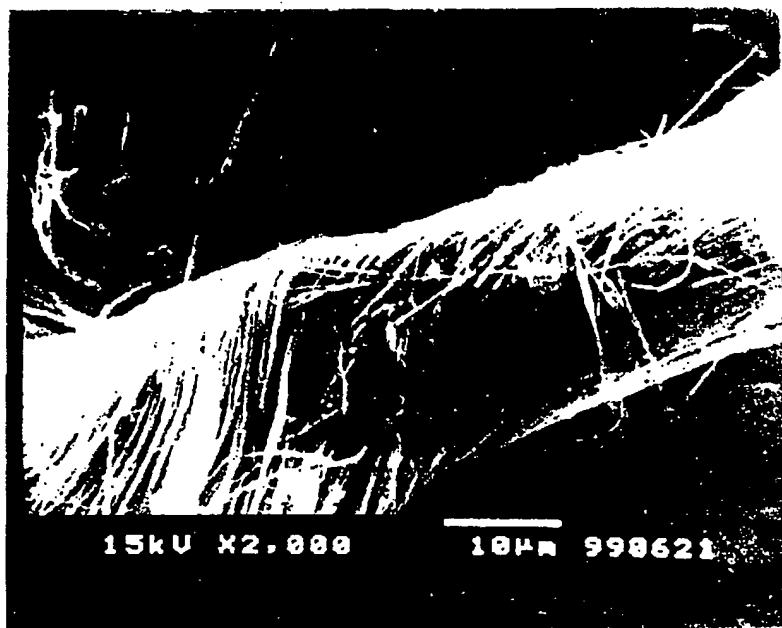
性等に優れ、比表面積が大きい。

【0032】また、本発明の複合繊維の製造方法は、フェノール樹脂とポリエチレンを混練した後、紡糸口金から押出して、海成分がポリエチレンであり、島成分がフェノール樹脂である海島型複合繊維を熔融紡糸する方法であるので、紡糸性、生産性に優れる。さらに、島成分のフェノール樹脂を硬化させた場合、炭化したときに比表面積の大きい炭素繊維となりやすい、炭素繊維前駆体として好適な複合繊維を得ることができる。また、本発明のフェノール系極細炭素繊維の製造方法によれば、前記フェノール系複合繊維の製造方法で得られた複合繊維を炭素化する方法であるので、作業環境が著しく改善され、フェノール系極細炭素繊維の製造も容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のフェノール系極細炭素繊維の集合体の電子顕微鏡写真である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 栗本 好章

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内

(72)発明者 大谷 朝男

群馬県桐生市天神町1丁目5番地1号 群
馬大学工学部内

(72)発明者 笠原 直人

群馬県桐生市天神町1丁目5番地1号 群
馬大学工学部内

Fターム(参考) 4L037 FA03 FA06 FA12 PA46 PC05
4L041 AA07 BA04 BA05 BA16 BD20
CA35 CA37 DD01 DD03 DD14
EE06 EE20